

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 65/06

C08G 18/48

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95104342.0

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1067408C

[22] 申请日 1995.4.12 / [24] 颁证日 2001.4.19

[21] 申请号 95104342.0

[30] 优先权

[32] 1994.4.12 [33] JP [31] 073250/1994

[32] 1994.5.20 [33] JP [31] 106432/1994

[32] 1994.4.12 [33] JP [31] 073251/1994

[32] 1995.2.14 [33] JP [31] 025150/1995

[73] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 大久保和彦 筒井宽喜 神善嗣

国广保 西川存子 伊豆川作

上野薰 境城二郎 田中裕吉

[56] 参考文献

EP268920 1988. 6. 1 C08G65/10

EP403313 1990. 12. 19 C08G18/48

FR2357592 1978. 3. 10 C08G65/34

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 全 菁

审查员 高胜华

CN 1114963

权利要求书 3 页 说明书 47 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚氧化烯多元醇、其制备方法及其韧性聚氨酯泡沫的制备

[57] 摘要

将氧化丙烯在用量为 0.05—0.5mol/mol 活性氢化合物的碱金属氢氧化物 催化剂存在下,在 60—98℃ 的反应温度和低于或等于 4kg/cm<sup>2</sup> 的反应 压力下加到活性氢化合物中,制备羟值为 10—35mgKOH/g、单醇含量低于或等于 15mol%,头—尾结合选择率大于或等于 96% 且粘度低的聚氧化烯多元醇。通过使烯属不饱和单体在聚氧化烯多元醇中聚合而制备聚合物多元醇。通过使聚氧化烯多元醇或聚合物多元醇与有机多异氰酸酯化合物在发泡剂、催化剂、表面活性剂、交联剂和其他添加剂存在下反应而制备韧性聚氨酯泡沫。这样得到的聚氨酯泡沫具有较少闭孔,且性能如硬度、湿老化压缩变定和抗冲击性更优异。



## 权 利 要 求 书

---

1. 一种制备聚氧化烯多元醇的方法, 它包括将氧化丙烯加到活性氢化合物中并在用量为  $0.05-0.5\text{mol/mol}$  活性氢化合物的碱金属氢氧化物催化剂存在下, 在  $60-98^{\circ}\text{C}$  的温度和低于或等于  $4\text{kg/cm}^2$  的反应压力下进行加聚。

2. 根据权利要求 1 的一种方法, 其中活性氢化合物含有 2—8 个羟基。

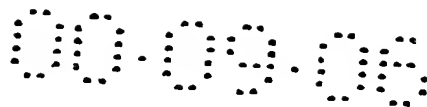
3. 根据权利要求 1 的一种方法, 其中碱金属氢氧化物催化剂的纯度至少为  $90\text{wt}\%$  且含有至少一种选自氢氧化铯和氢氧化铷的化合物。

4. 根据权利要求 1 的一种方法, 其中碱金属氢氧化物催化剂为氢氧化铯或氢氧化铷。

5. 根据权利要求 1 的一种方法, 其中聚氧化烯多元醇的氧化丙烯基团含量至少为  $70\text{wt}\%$ 。

6. 一种聚氧化烯多元醇, 其羟值为  $10-35\text{mgKOH/g}$ , 单醇含量低于或等于  $15\text{mol}\%$  且由氧化丙烯加聚引起的头—尾结合选择率为至少  $96\%$ 。

7. 一种制备韧性聚氨酯泡沫的方法, 它包括使多异氰酸酯化合物与羟值为  $10-35\text{mg KOH/g}$ 、单醇含量低于或等于  $15\text{mol}\%$



且由氧化丙烯加聚引起的头-尾结合选择率至少 96% 的聚氧化烯多元醇在催化剂、表面活性剂、发泡剂、交联剂和其他添加剂存在下反应。

8. 根据权利要求 7 的一种方法, 其中一部分聚氧化烯多元醇被烯属不饱和单体在作基质的聚氧化烯多元醇中聚合得到的聚合物多元醇替代。

9. 根据权利要求 7 的一种方法, 其中发泡剂为水。

10. 一种制备韧性聚氨酯泡沫的方法, 它包括将氧化丙烯加到活性氢化合物中并在用量为  $0.05-0.5\text{mol/mol}$  活性氢化合物的碱金属氢氧化物催化剂存在下, 在  $60-98^{\circ}\text{C}$  和低于或等于  $4\text{kg/cm}^2$  的反应压力下进行加聚, 得到聚氧化烯多元醇, 和使该聚氧化烯多元醇与多异氰酸酯化合物在催化剂、表面活性剂、发泡剂、交联剂和其他添加剂存在下反应。

11. 根据权利要求 10 的一种方法, 其中活性氢化合物含有 2—8 个羟基。

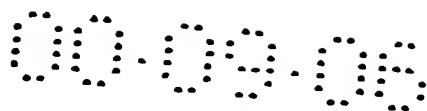
12. 根据权利要求 10 的一种方法, 其中碱金属氢氧化物催化剂的纯度至少为  $90\text{wt}\%$  且含有至少一种选自氢氧化铯和氢氧化铷的化合物。

13. 根据权利要求 10 的一种方法, 其中碱金属氢氧化物催化剂为氢氧化铯或氢氧化铷。

14. 根据权利要求 10 的一种方法, 其中聚氧化烯多元醇的氧

00-09-06

化丙烯基团含量至少为 70wt%。



## 说明书

---

### 聚氧化烯多元醇、其制备方法及 韧性聚氨酯泡沫的制备

本发明涉及聚氧化烯多元醇, 聚合物多元醇, 和聚氧化烯多元醇、聚合物多元醇或韧性聚氨酯泡沫的制备方法。具体而言, 本发明涉及羟值  $10-35\text{mgKOH/g}$ , 单醇含量低于或等于  $15\text{mol}\%$  且由氧化丙烯加聚引起的头-尾结合选择率大于或等于  $96\%$  的聚氧化烯多元醇, 其制备方法以及有机多异氰酸酯与上述聚氧化烯多元醇在催化剂、表面活性剂、发泡剂、交联剂和其他添加剂存在下反应以制备湿老化压缩变定得到改进的韧性聚氨酯泡沫的方法, 还涉及包含(a)羟值为  $10-35\text{mg KOH/g}$ 、单醇含量低于或等于  $15\text{mol}\%$  且由氧化丙烯加聚引起的头-尾结合选择率大于或等于  $96\%$  的聚氧化烯多元醇, 和(b-1)以大于或等于  $5\text{wt}\%$  到小于  $30\text{wt}\%$  的范围分散于该聚氧化烯多元醇中的聚合物粒子或(b-2)以大于或等于  $30\text{wt}\%$  到小于或等于  $60\text{wt}\%$  的范围分散于该聚氧化烯多元醇中且玻璃化转变温度为  $90-120^\circ\text{C}$  的聚合物粒子的聚合物多元醇, 以及其制备方法和制备韧性聚氨酯泡沫的方法, 它包括使有机多异氰酸

酯与含有至少一种上述聚合物多元醇的聚氧化烯多元醇在发泡剂、催化剂、表面活性剂、交联剂和其他添加剂存在下反应。

氢氧化钾在制备用于聚氨酯原料及其他材料的聚氧化烯多元醇中主要用作催化剂。众所周知,当加入氧化丙烯作烯化氧并进行聚合时,它引起形成单醇的副反应,而且当聚氧化烯多元醇的分子量增加时,单醇的量也增加。人们认为,当多元醇具有大量单醇时,交联和聚合反应在聚氧化烯多元醇与有机多异氰酸酯化合物的氨基甲酸乙酯反应中受阻,而且这样得到的初性聚氨酯泡沫和弹性体的机械性能受损。

在传统的方法如通过使用氢氧化钾催化剂使氧化丙烯与活性氢化合物加聚的方法中,羟值低于或等于  $35\text{mgKOH/g}$  的聚合的聚氧化烯多元醇的单醇含量超过  $15\text{mol}\%$  且基本不可能制备羟值低于或等于  $28\text{mgKOH/g}$  的聚氧化烯多元醇。

USP 3, 829, 505, , JP-A-2-115211(Tokkaihei) 和 JP-A-3-14812(Tokkaihei)公开了在氧化丙烯作烯化氧的加聚中使用碱金属催化剂以外的催化剂如双金属氟化物配位催化剂以解决上述问题的方法。具体而言,JP-A-3-14812(Tokkaihei)在比较例中公开了双金属氟化物配位催化剂优于含碱金属氢氧化物的催化剂。然而,它具有如下缺点:这些催化剂在工业规模上极其昂贵且不大经济,而且当以氧化乙烯作烯化氧进行加聚时,该方法需要进一步除去催化剂并用碱金属氢氧化物或其醇盐进行另一聚合反应。

单醇含量较低的聚氧化烯多元醇倾向于具有较高粘度。当使用双金属氧化物配位催化剂时,它们倾向于具有惊人的高粘度,这似乎产生于它们在氧化丙烯作烯化氧的加聚反应中较低的头—尾结合选择率。当它们粘度较高时,在韧性聚氨酯泡沫的机械模塑中模型稳定性和混合性能会出现麻烦,且高分子量聚氧化烯多元醇的用途受限制。

然而,预计上述具有大量单醇的聚氧化烯多元醇作基质的聚合物多元醇还降低聚氨酯泡沫等的物理性能。

为解决上述问题,USP 3,829,505,JP—A—02—11521 (Tokkaihei)和JP—A—03—014812 (Tokkaihei)公开了一种制备聚氧化烯多元醇的方法,其中碱金属催化剂以外的催化剂如双金属氧化物配位催化剂在氧化丙烯作烯化氧的加聚反应中用作催化剂。还公开了一种聚合物多元醇,其中上述聚氧化烯多元醇为基质。具有少量单醇的聚氧化烯多元醇倾向于具有较高粘度。使用双金属氧化物配位催化剂制备聚氧化烯多元醇引起聚氧化烯多元醇的粘度显著升高。这一粘度的升高是因在氧化丙烯作烯化氧的加聚反应中头—尾结合选择率低之故。因此,预计来自烯属不饱和单体在聚氧化烯多元醇中的自由基聚合程序的聚合物多元醇也具有显著高的粘度。当聚合物多元醇粘度高时,将阻碍制造韧性聚氨酯泡沫的机械模塑中的稳定模塑和混合,而且限制基质为高分子量聚氧化烯多元醇的聚合物多元醇的用途。

聚合物多元醇具有较差的分散稳定性和较高粘度。尤其在聚合物含量大于或等于 30wt% 时, 这些倾向更显著。基本不可能通过使用上述金属配位催化剂制备在作基质的聚氧化烯多元醇中具有高聚合物浓度的聚合物多元醇。

还已知道使用链转移剂来解决诸如高浓度聚合物多元醇的较差分散稳定性和较高粘度之类的问题。USP 3,953,393 和 JP-A-01-221403 (Tokkaihei) 公开了通过使用烷基硫醇作链转移剂制备低粘度聚合物多元醇的方法。然而, 根据这些方法, 聚合物多元醇气味难闻, 而且难以得到适用的聚合物多元醇, 因为高浓度的聚合物多元醇不能避免粘度的突增。

JP-A-58-210917 (Tokkaisho) 公开了使用硫醇、酮类、醇类、醛类、卤化物、苯衍生物及特别是异丙醇作链转移剂的方法。然而, 该方法不足以降低高浓度的聚合物多元醇的粘度。JP-A-63-146912 (Tokkaisho) 公开了一种使用胺类如吗啉作反应调节剂的方法, 该方法因使用特殊的多元醇而不同于本发明的方法。

因为韧性聚氨酯泡沫的弹性适中且冲去吸收性能更优异, 所以它们广泛用于床上用品、家具、摩托车罩、家具垫等。它们通常通过平板 (slab) 或热模发泡法而制备。它们缺乏韧性且粘度较低, 因此它们缺乏人们从在胶乳泡沫上所感觉到的相同舒适感。业已开发出的高弹性聚氨酯泡沫改进了传统韧性聚氨酯泡沫的上述性能。它们通过如下方法制备: 使多异氰酸酯与聚氧化烯多元醇和用以代替部分



聚氧化烯多元醇的聚合物多元醇(通过烯属不饱和单体如丙烯腈、苯乙烯等在聚氧化烯多元醇中的聚合而得到)反应,在发泡后使泡沫在室温—100℃ 的温度下保持短时间。坐在这些泡沫上给人们带来的是极佳的舒适感,因而此类泡沫广泛用于汽车等的座垫。

它们用于汽车座垫且刚性(即硬度)和机械性能必须优异,但湿老化耐久性(以下由术语湿老化压缩变定表示)较差。

JP—A—63—75021 ( Tokkaisho), JP—A—02—115211 ( Tokkaihei), JP—A—03—068620 ( Tokkaihei) 和 JP—A—03—014812 ( Tokkaihei) 公开了改进聚氨酯泡沫的湿老化压缩变定的方法。JP—A—63—75021 ( Tokkaisho) 公开了与特殊的交联剂结合使用可一定程度地改进聚氨酯泡沫的湿老化压缩变定,但交联剂过量会损害泡沫的机械性能如伸长、撕裂强度等,而且限制聚氨酯泡沫的湿老化压缩变定的改进。JP—A—02—115211 ( Tokkaihei), JP—A—03—068620 ( Tokkaihei) 和 JP—A—02—014812 ( Tokkaihei) 公开了总不饱和度较低的聚氧化烯多元醇能改进聚氨酯泡沫的湿老化压缩变定。这些聚氧化烯多元醇在二乙基锌、金属卟啉或双金属氟化物配位催化剂存在下制备,这在引自公开的专利局公报的上述说明书中有公开。然而,根据本发明人双重检索的结果,通过使用上述双金属氟化物配位催化剂等由聚氧化烯多元醇制备的韧性聚氨酯泡沫的湿老化压缩变定的改进并没有本发明人预计的那样多。

本发明的目的是提供一种即使在通过把烯化氧加到活性氮化合

物中进行聚合时仍具有低单醇含量和高头—尾结合选择率的聚氧化烯多元醇,一种粘度低且分散稳定性优异的聚合物多元醇,它们的制备方法和制备闭孔较少且性能如硬度、湿老化压缩变定和抗冲击性更优异的韧性聚氨酯泡沫的方法。

本发明人为解决上述问题进行了认真的研究,发现了如下事实:为达到上述目的,重要的是决定制备特殊聚氧化烯多元醇的碱金属氢氧化物催化剂的用量、反应温度和反应压力,使用上述聚氧化烯多元醇作聚合物多元醇的基质以在聚合物浓度高时保持聚合物浓度在预定范围并保持聚合物玻璃化转变温度在预定范围,以及通过使用该聚氧化烯多元醇和聚合物多元醇制备韧性聚氨酯泡沫。

本发明一方面是一种制备聚氧化烯多元醇的方法,该方法包括将氧化丙烯加到活性氢化合物中并在  $60-98^{\circ}\text{C}$ , 低于或等于  $4\text{kg}/\text{cm}^2$  的反应压力及用量为  $0.05-0.5\text{mol}/\text{mol}$  活性氢化合物的碱金属氢氧化物催化剂存在下进行加聚。

本发明的另一方面是一种羟值为  $10-35\text{mg KOH}/\text{g}$ 、单醇含量低于或等于  $15\text{mol}\%$  且由氧化丙烯加聚引起的头—尾结合选择率大于或等于  $96\%$  的聚氧化烯多元醇。

本发明还一方面是一种制备韧性聚氨酯泡沫的方法,它包括使一种多异氰酸酯化合物与羟值为  $10-35\text{mg KOH}/\text{g}$ 、单醇含量低于或等于  $15\text{mol}\%$  且由氧化丙烯加聚引起的头—尾结合选择率大于或等于  $96\%$  的聚氧化烯多元醇在催化剂、表面活性剂、发泡剂、交联剂

和其他添加剂存在下反应。

本发明又一方面是一种聚合物多元醇，它包含羟值为 10—35mgKOH/g、单醇含量低于或等于 15mol% 且由氧化丙烯加聚引起的头—尾结合选择率大于或等于 96% 的聚氧化烯多元醇和以大于或等于 5wt% 至小于 30wt% 的范围分散于该聚氧化烯多元醇中的聚合物粒子。

本发明又一方面是一种聚合物多元醇，它包含羟值为 10—35mgKOH/g、单醇含量低于或等于 15mol% 且由氧化丙烯加聚引起的头—尾结合选择率大于或等于 96% 的聚氧化烯多元醇和以大于或等于 30wt% 至小于或等于 60wt% 的范围分散于该聚氧化烯多元醇中且玻璃化转变温度为 90—120℃ 的聚合物粒子。

本发明另一方面是制备聚合物多元醇的方法，它包括使烯属不饱和单体在羟值为 10—35mgKOH/g、单醇含量低于或等于 15mol% 且由氧化丙烯加聚引起的头—尾结合选择率大于或等于 96% 的聚氧化烯多元醇中聚合。

本发明又一方面是一种制备聚合物多元醇的方法，它包括在链转移剂存在下使烯属不饱和单体在羟值为 10—35mgKOH/g、单醇含量低于或等于 15mol% 且由氧化丙烯加聚引起的头—尾结合选择率大于或等于 96% 的聚氧化烯多元醇中聚合。

本发明还一方面是一种制备韧性聚氨酯泡沫的方法，它包括使有机多异氰酸酯化合物在发泡剂、催化剂、表面活性剂、交联剂和其

他添加剂存在下与含有上述聚合物多元醇的聚氧化烯多元醇反应。

这样得到的聚氧化烯多元醇的羟值为 10—35mgKOH/g、单醇含量低于或等于 15mol%，头—尾结合选择率大于或等于 96%，且粘度低。

本发明的聚合物多元醇的基质为具有低单醇含量、高头—尾结合选择率及诸如低粘度之类性能的聚氧化烯多元醇，且增强了聚氨酯泡沫的各种性能。

即使聚合物多元醇与传统的聚合物多元醇相比浓度高，但可以得到低粘度、无粒子絮凝且分散稳定性优异的聚合物多元醇。

这样得到的聚氧化烯多元醇和聚合物多元醇给出闭孔较少的聚氨酯泡沫，因而受碰撞的泡沫不会有破裂之类的麻烦。该聚氨酯泡沫具有优异的性能如硬度、在湿老化和加热下的压缩变定以及抗冲击性。

活性氢化合物包括具有 2—8 个羟基、优选 3—8 个羟基的多羟基醇、糖类、脂肪胺化合物、链烷醇胺、多胺、芳香胺化合物，多羟基酚和具有这些化合物作引发剂且分子量为 250—1000 的聚氧化烯多元醇。优选的是乙二醇，二甘醇，丙二醇，二丙二醇，1,4—丁二醇，甘油，双甘油，己三醇，三羟甲基丙烷，季戊四醇，山梨醇，葡萄糖，蔗糖，甲基糖苷 (methylglycoside)，双酚 A，双酚 F，二羟基二苯醚，二羟基联苯，氢醌，间苯二酚，间苯三酚，萘二酚，氨基萘酚，氨基苯酚，苯酚—甲醛缩合物，N—甲基—N,N—二乙醇胺，N—乙基—N,N—二

异丙醇胺,一乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,乙二胺,丙二胺,六亚甲基二胺,双(对氨基环己基)甲烷,苯胺,甲苯胺,亚甲基二胺,二苯基甲烷二胺,蔡二胺等。它们可单独或结合使用。

碱金属氢氧化物催化剂包括氢氧化钾,氢氧化钠,氢氧化锂,氢氧化铷和氢氧化铯,特别优选的是纯度大于或等于 90wt% 且具有至少一种选自氢氧化铯和氢氧化铷的化合物的催化剂。

烯化氧包括氧化丙烯和至少一种选自氧化乙烯、1,2-氧化丁烯,2,3-氧化丁烯,氧化苯乙烯和其他具有至少 3 个碳原子的烯化氧的烯化氧。它们在氧化丙烯加聚给出氧化丙烯基团优选至少 70wt%,更优选至少 80wt% 的产品的条件下使用。

聚氧化烯多元醇通过将烯化氧加到上述活性氢化合物中在碱金属氢氧化物催化剂存在下聚合而得到。其羟值为 10—35mgKOH/g、单醇含量低于或等于 15mol% 且头-尾结合选择率大于或等于 96%。当羟值低于 10mgKOH/g 时,聚氧化烯多元醇和聚合物多元醇(其中乙烯基聚合物粒子分散于作基质的聚氧化烯多元醇中)的粘度极高,且不适于作为韧性聚氨酯泡沫的材料。在它们与有机异氰酸酯反应形成预聚物时,产物的粘度也极高,且不适于应用。

当聚氧化烯多元醇具有这样的低羟值时,聚合将伴随单醇含量的升高。它损害韧性聚氨酯泡沫在高湿和高温下的压缩变定以及抗冲击性,并损害聚氨酯弹性体的机械性能,因而单醇含量必须低于或等于 15mol%。当羟值大于 35mgKOH/g 时,某些传统多元醇的单醇

含量为约 15mol%，但甚至在这样低的分子量下，初性聚氨酯泡沫和其他物质的性能没有如上所述得到提高。

当单醇含量这样低的来自氧化丙烯加聚的聚氧化烯多元醇的头一尾结合选择率低于 96% 时，该结合选择率的降低伴随着粘度的显著升高。它在使初性聚氨酯泡沫模塑和与有机异氰酸酯反应形成预聚物中引起问题。

以下条件在制备结构受控的上述高分子量聚氧化烯多元醇中是必需的。在氧化丙烯与活性氢化合物的加聚中，对每摩尔活性氢化合物来说，碱金属氢氧化物催化剂的用量优选为 0.05—0.5 摩尔，最优选 0.1—0.3 摩尔。反应温度优选为 60—98℃，较优选为 70—90℃。当催化剂浓度大于 0.5mol/mol 活性氢化合物时，即使氧化丙烯的加聚反应在 60—98℃ 下进行，产物的单醇含量倾向于超过 15mol%，而其头一尾结合选择率通常低于 96%，因而该范围不适宜。

当催化剂浓度低于 0.05mol/mol 活性氢化合物时，氧化丙烯的加聚反应缓慢进行，且难以聚合到羟值为 10—35mgKOH/g。当进一步把碱金属氢氧化物催化剂加到通过在该催化剂存在下把氧化丙烯加到活性氢化合物中而得到的中间聚合物中时，碱金属氢氧化物催化剂的总量还在上述范围内。

氧化丙烯与活性氢化合物在碱金属氢氧化物催化剂存在下的加聚反应压力优选低于或等于 4kg/cm<sup>2</sup> (490kPa)。当反应压力大于

4kg/cm<sup>2</sup>(490kPa)时,聚氧化烯多元醇的单醇含量增加,而且在羟值较低时,单醇含量超过15mol%,因此该范围不适合。

当氧化丙烯以外的烯化氧如氧化乙烯和1,2-氧化丁烯单独或与氧化丙烯混合在碱金属氢氧化物催化剂存在下与活性氢化合物进行加聚时,反应条件可在上述条件之外或在上述条件之中。

诸如使用无机酸如盐酸和磷酸,有机酸如乙酸,二氧化碳等来中和,使用吸附剂来吸附,使用水或水与有机溶剂的混合物来洗涤及使用离子交换树脂进行离子交换之类的方法能从通过上述催化剂存在下把烯化氧加到活性氢化合物中得到的粗聚氧化烯多元醇中除去上述催化剂,得到产物。

### 聚合物多元醇

聚氧化烯多元醇概述如下。

聚氧化烯多元醇的羟值为10—35mgKOH/g、单醇含量低于或等于15mol%,由氧化丙烯加聚引起的头—尾结合选择率大于或等于96%,它们单独或结合使用。

当羟值低于10mgKOH/g时,聚氧化烯多元醇和以聚氧化烯多元醇为基质且分散有乙烯基聚合物粒子的聚合物多元醇具有极高的粘度,且不适用于韧性聚氨酯泡沫。当聚氧化烯多元醇具有这样低的羟值时,该多元醇的单醇含量根据加聚而升高,因而韧性聚氨酯

泡沫在高湿和高热下的压缩变定和抗冲击性降低。必须保持其单醇含量低于或等于 15mol%。在羟值大于 35mgKOH/g 时,某些传统多元醇的单醇含量约为 15mol%。甚至在它们的分子量这样低时,它们不会使韧性聚氨酯泡沫的上述性能得到改进。

当正如可以在具有这样低单醇含量的聚氧化烯多元醇中发现的由氧化丙烯加聚引起的头—尾结合选择率低于 96% 时,低的头—尾结合选择率显著增加聚氧化烯多元醇的粘度,并在韧性聚氨酯泡沫的模型中出现問題。

聚合物多元醇概述如下。

烯属不饱和单体具有至少一个可与其他单体聚合的烯属不饱和基团。它们包括丙烯腈,甲基丙烯腈,丙烯酸,丙烯酸苯酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸酐,丙烯酰胺,苯乙烯,甲基苯乙烯,苯基苯乙烯,氯代苯乙烯,丁二烯,1,4-戊二烯和乙酸乙烯酯或其混合物。优选丙烯腈和丙烯腈与苯乙烯的混合物。

丙烯腈与苯乙烯的重量比优选 100/0—10/90。当聚合物浓度大于或等于 30wt% 时,优选 90/10—30/70 这一范围以减少粘度的增加。

该烯属不饱和单体的用量对多元醇和该单体的总和来说通常为 5—60wt%,以保持其聚合物浓度为 5—60wt%。

当聚合物多元醇的聚合物浓度在大于或等于 5wt% 到小于 30wt% 的范围时,该聚合物多元醇按已知方法制备。这一情况的条



件可与使用链转移剂的条件相同。当该烯属不饱和单体仅为丙烯腈时,根据通用热分析的玻璃化转变温度不清楚且不能测定。然而,当该单体为丙烯腈和苯乙烯的混合物时,该温度为 105—130℃,当聚合物浓度大于或等于 30wt% 且小于或等于 60wt% 时,使用链转移剂。

链转移剂一般为胺类化合物。它们具有通式(1)



其中  $R_1, R_2$  和  $R_3$  选自氢原子、 $C_1-C_{10}$  烷基和  $C_2-C_{10}$  羟烷基,可以相同或不同,但不能都为氢原子,或具有通式(2)



其中  $X$  为氧原子或  $NR_2$  基团,  $R_1$  为  $C_1-C_{10}$  烷基,或  $C_2-C_{10}$  羟烷基,而  $R_2$  为氢原子,  $C_1-C_{10}$  烷基或  $C_2-C_{10}$  羟烷基。它们包括胺类如三乙胺,三丙胺,三丁胺,  $N, N$ -二乙基乙醇胺,  $N$ -甲基吗啉和  $N$ -乙基吗啉。按优选三乙胺和  $N$ -甲基吗啉。

链转移剂的量取决于使用该剂调节的聚合物的玻璃化转变温度,以使该温度保持在 90—120℃ 的范围,优选 95—115℃。当玻璃化转变温度低于 90℃ 时,聚氨酯泡沫的性能如硬度较差,而玻璃化转变温度大于 120℃ 时,不可能得到具有所需低粘度和优异分散稳

定性的聚合物。实现这一玻璃化转变温度的链转移剂的量为使聚合物分子量保持在 30,000—140,000 的量,为 0.5—30 重量份/100 重量份烯属不饱和单体,优选 1—20 重量份/100 重量份烯属不饱和单体。

聚合催化剂是众所周知的用于乙烯基聚合反应的催化剂。它们包括过氧化物如过氧化氢,过氧化苯甲酰,过氧化乙酰,过氧化叔丁基和过氧化二叔丁基,偶氮化合物如偶氮二异丁腈,过氧化化合物如过硫酸盐,过琥珀酸和二异丙基过氧化二碳酸酯。

催化剂的用量对聚氧化烯多元醇和烯属不饱和单体的总重来说为 0.01—5wt%,优选 0.1—2.0wt%。

为了分散聚合物粒子,可以在分散稳定剂存在下进行聚合。分散稳定剂包括如 JP-B-49-046556 (Tokkoshō) 所公开的含有碳—碳不饱和键的聚醚酯多元醇,其末端具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基和烯丙基的改性多元醇。

该聚合物多元醇通过使用上述聚氧化烯多元醇,烯属不饱和单体,链转移剂和催化剂而制备。

聚合反应可按间歇方式或连续方式进行。聚合温度随催化剂类型而定,通常在大于或等于催化剂的分解温度的水平,优选 60—200℃,更优选 90—160℃。聚合反应可在加压系统或常压系统中进行。

聚合反应完成之后,所得聚合物多元醇可照原样用作聚氨酯泡

沫的起始材料。更优选在减压下除去未反应单体,催化剂的分解产物和链转移剂,使用聚合物多元醇。

### 聚氨酯泡沫

所有上述聚氧化烯多元醇均可用作聚氧化烯多元醇。

所有上述聚合物多元醇事实上都可用作聚合物多元醇。含有聚合物多元醇的多元醇包括上述聚合物多元醇或该聚合物多元醇与其他聚氧化烯多元醇的混合物。优选粘度低于或等于 3,000 厘泊的多元醇。其他聚氧化烯多元醇未受特别限制,可使用本领域的常规聚氧化烯多元醇。必要时还可以使用与制备聚合物多元醇相同的聚氧化烯多元醇。

有机多异氰酸酯包括 2,4-甲苯二异氰酸酯,2,6-甲苯二异氰酸酯,这些异氰酸酯的重量比为 80/20(80/20-TDI)的混合物和 65/35(65/35-IDI)的混合物,粗甲苯二异氰酸酯(粗 TDI),4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI),2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI),2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI),二苯甲烷二异氰酸酯异构体混合物(MDI),聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(粗 MDI),甲苯胺二异氰酸酯,二甲苯二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,二环己基甲烷二异氰酸酯及其碳化二亚胺基改性产物,缩二脲改性产物,其二聚物,三聚物及预聚物。它们可

单独或结合使用。

发泡剂包括水,三氟一氟甲烷,二氟二氟甲烷,2,2-二氟-1,1,1-三氟乙烷,1,1-二氟-1-氟乙烷,二氟甲烷,三氟三氟乙烷,二溴四氟乙烷,三氟乙烷,戊烷,正己烷等。它们可单独或结合使用。从环境保护来自优选单独使用水。用量为0.01-10重量份/100重量份聚氧化烯多元醇。

氨基甲酸乙酯反应的催化剂是众所周知的,没有特别限制。胺类催化剂包括三乙胺,三丙胺,多异丙醇胺,三丁胺,三辛胺,六甲基二甲胺,*N*-甲基吗啉,*N*-乙基吗啉,*N*-十八烷基吗啉,一乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,*N*-甲基二乙醇胺,*N,N*-二甲基乙醇胺,二亚乙基三胺,*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺,*N,N,N',N'*-四甲基丙二胺,*N,N,N',N'*-四甲基丁二胺,*N,N,N',N'*-四甲基-1,3-丁二胺,*N,N,N',N'*-四甲基六亚甲基二胺,双[2-(*N,N*-二甲氨基)乙基]醚,*N,N*-二甲基苄胺,*N,N*-二甲基环己胺,*N,N,N',N'*-五甲基二亚乙基三胺,三亚乙基二胺,三亚乙基二胺的甲酸盐和其他盐类,氨基如伯胺和仲胺的氧化烯加合物,氮杂环状化合物如*N,N*-二烷基哌嗪,各种*N,N',N''*-三烷基氨基烷基六氢化三嗪,JP-B-52-043517(Tokkoshio)所公开的 $\beta$ -氨基羰基催化剂,和JP-B-53-014278(Tokkoshio)所公开的 $\beta$ -氨基腈催化剂。有机金属催化剂包括乙酸锡,辛基锡,油酸锡,月桂酸锡,二乙酸二丁基锡,二月桂酸二丁基锡,二氯化二丁基锡,辛酸铅,环烷酸

铅,环烷酸镍和环烷酸钴。它们可单独或结合使用。其用量为 0.0001—10.0 重量份/100 重量份具有活性氢原子的化合物。

表面活性剂为众所周知的有机硅表面活性剂。它们包括 *Nippon Unicar Co., Ltd.* 的 L-520, L-532, L-540, L-544, L-550, L-3550, L-5305, L-3600, L-3601, L-5305, L-5307, L-5309, L-5710, L-5720, L-5740M 和 L-6202, *Toray Silicone Co., Ltd.* 的 SH-190, SH-194, SH-200, SPX-253, PX-274C, SF-2961, SF-2962, SPX-280X 和 SPX-294A, *Shinetsu Silicone Co., Ltd.* 的 F-114, F-121, F-122, F-220, F-230, F-258, F-260B, F-317, F-341, F-601, F-606, X-20-200 和 X-20-201, *Toshiba Silicone Co., Ltd.* 的 TFA-4200 和 TFA-4202, *Gold Schmidt Co., Ltd.* 的 B-4113, *Toray-Dow Corning Co., Ltd.* 的 SRX-253, SRX-274C, SF-2961 和 SF-2962。其用量为 0.1—10 重量份/100 重量份具有活性氢的化合物和多异氰酸酯的总重,优选 0.1—5 重量份。

交联剂包括单体多元醇如乙二醇,丙二醇,二甘醇,三甘醇和 1,3-丁二醇,链烷醇胺如三乙醇胺和二乙醇胺,脂肪族多胺如乙二胺,二亚乙基三胺和三亚乙基四胺,芳族多胺如亚甲基邻氯代胺(*methyleneorthochloroamine*), 4,4'-二苯基甲烷二胺,苯胺,2,4'-甲苯二胺和 2,6'-甲苯二胺,以及通过把氧化乙烯和氧化丙烯加到这些活性氢化合物中而得到的羟值大于或等于 200mgKOH/g

的化合物。还可使用通过把氧化乙烯和氧化丙烯加到氢醌、间苯二酚和苯胺中而得到的羟值大于或等于  $200\text{mgKOH/g}$  的其他化合物。其用量为 0.1—10 重量份/100 重量份聚氧化烯多元醇。

除上述材料外,必要时还可使用稳定剂,填料、着色材料和阻燃剂。

制备聚氨酯泡沫的方法如下所述。将预定量的聚氧化烯多元醇、发泡剂、催化剂、表面活性剂、交联剂和其他添加剂以预定量混合,得到树脂的预混物。有机多异氰酸酯化合物,聚氧化烯多元醇和交联剂的量的选定应使多异氰酸酯化合物中的  $\text{NCO}$  基团与树脂预混物中的活性氢原子的当量比( $\text{NCO}/\text{H}$ )为 0.7—1.4。将树脂预混物和多异氰酸酯化合物调至预定温度,例如  $20-25^{\circ}\text{C}$ ,然后快速混合并注入具有调节了的温度,例如  $30-70^{\circ}\text{C}$  的模具中。反应混合物在模具中发泡、填充,在预定温度例如为室温— $100^{\circ}\text{C}$  的烘箱中固化预定时间,例如 5—30 分钟,使泡沫脱模得到初性聚氨酯泡沫。

#### 实施例

本发明将由实施例和比较例详细说明如下。

羟值:使用邻苯二甲酸酐的吡啶溶液进行酯化,加入氢氧化钠溶液按 *JISK 1557* 的方法检测过量的邻苯二甲酸酐。

单醇含量:

设备:*Nihon Bunko Co.* 的高压液相色谱(*HPLC*)

分离柱填料:氨丙基化学键合的二氧化硅填料

洗脱液: 己烷和 2-丙醇的混合物

流速: 1ml/min

描绘聚氧化烯多元醇的液相色谱图, 得到基于用差示折光计检测的峰面积强度的三醇与单醇的面积比。

分子量不同的三醇和单醇的液相色谱图在与上述相同的条件下描绘。按基于该色谱图的洗脱峰时间绘出校准曲线。聚氧化烯多元醇中三醇和单醇的分子量按该曲线计算。单醇含量(mol%) 按与三醇和单醇有关的面积比和分子量计算。聚氧化烯多元醇中的二醇成分几乎不能检测, 在单醇含量的计算中忽略不计。

头-尾结合选择率或  $H-T$  结合选择率: 使用二氯仿(dichloroform)作溶剂和  $C^{13}$ NMR 仪(400Hz, Nihon Bunko Co.)测定  $C^{13}$ 核磁共振(NMR)谱。头-尾结合选择率根据头-尾结合中氧化丙烯片段的甲基信号(16.9—17.4ppm)与头-头结合中氧化丙烯片段的甲基信号(17.7—18.5ppm)的比率测定。

计算式  $F$  概述如下。

$A$  = 头-头结合中甲基的积分值,

$B$  = 头-尾结合中甲基的积分值,

$$F = (0.5A / (0.5A + B)) \times 100$$

各信号的起点按 F. C. Schilling 和 A. E. Tonelli 所写报告

(*Macromolecules* 19,1337—1343,(1986))中的数据测定。

粘度:用旋转粘度计在 25℃ 下按 JISK 1557 的方法测定。

聚合物浓度:将甲醇加到聚合物多元醇中使所得混合物良好分散。离心分离所得混合物,测定不溶于甲醇的固体粒子重量。当聚合物多元醇仅由丙烯腈组成时,聚合物浓度通过按元素分析得到氮含量并计算聚合物浓度的方法得到。

T<sub>g</sub> (玻璃化转变温度):使用 *Perkin—Elmer Co.* 的热分析仪 DSC—7 在 20k/min 的升温速率下于氮气氛中测定。

聚氧化烯多元醇的评价

#### 1. 聚氧化烯多元醇的制备

#### 实施例 1

聚氧化烯多元醇 A:向 1 摩尔甘油中加入 0.13 摩尔氢氧化钙,在 100℃ 下脱水 6 小时,然后,氧化丙烯在 95℃ 的反应温度下、在小于或等于 3.5kg/cm<sup>2</sup> (440kPa) 的反应压力下进行加聚,得到羟值为 33mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 100℃ 下向该聚氧化丙烯多元醇加入 15wt% 的氧化乙烯(以该多元醇的重量为基础),得到羟值为 28mgKOH/g 的聚氧化烯多元醇。粘度为 1140 厘泊/25℃。

以上述三醇与单醇的面积比为基础的单醇含量是 13.0mol%。该聚氧化烯多元醇中二醇成分很难检测到,因而在计算单醇含量时



忽略。头-尾结合选择率是 96.7mol%，结果列于表 1。

### 实施例 2

聚氧化烯多元醇 B: 向 1 摩尔甘油中加入 0.43 摩尔氢氧化铯, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 65℃ 的反应温度下、在小于或等于 2.0kg/cm<sup>2</sup> (300kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 50mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 75℃ 的反应温度下, 在小于或等于 3kg/cm<sup>2</sup> (300kPa) 的反应压力下向该聚氧化丙烯多元醇中加入氧化丙烯, 得到羟值为 28mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 11.9mol%, 粘度是 1250 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 96.2mol%。结果示于表 1:

### 实施例 3

聚氧化烯多元醇 C: 向 1 摩尔甘油中加入 0.23 摩尔氢氧化铯, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 80℃ 的反应温度下、在小于或等于 3.5kg/cm<sup>2</sup> (440kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 28mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 100℃ 下向该聚氧化丙烯多元醇中加入 15wt% 的氧化乙烯 (以该多元醇的重量为基础), 得到羟值为 24mgKOH/g 的聚氧化烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的

单醇含量是 8.0mol%，粘度是 1650 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 96.3mol%。结果示于表 1。

#### 实施例 4

聚氧化烯多元醇 D: 向 1 摩尔甘油中加入 0.23 摩尔氢氧化钾, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 70℃ 的反应温度下、在低于或等于 3.5kg/cm<sup>2</sup> (440kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 33mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 100℃ 下向该聚氧化丙烯多元醇中加入 15wt% 的氧化乙烯 (以该多元醇的重量为基础), 得到羟值为 29mgKOH/g 的聚氧化烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 13.7mol%, 粘度是 1100 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 96.5mol%。结果示于表 1。

#### 实施例 5

聚氧化烯多元醇 E: 向 1 摩尔羟值为 450mg KOH/g 的季戊四醇与氧化丙烯的加合物中加入 0.23 摩尔氢氧化钾, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 80℃ 的反应温度下, 在低于或等于 3.5kg/cm<sup>2</sup> (440kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 50mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 90℃ 的反应温度下, 在低于或等于 3.

5mgKOH/g (440kPa)的反应压力下向该聚氧化丙烯多元醇中加入氧化丙烯,得到羟值为29mgKOH/g的聚氧化丙烯多元醇。在100℃下向该聚氧化丙烯多元醇加入15wt%的氧化乙烯(以该多元醇的重量为基础),得到羟值为25mgKOH/g的聚氧化烯多元醇。根据实施例1得到的产物的单醇含量是14.3mol%,粘度是1800厘泊/25℃和H-T结合选择率是96.4mol%。结果示于表1。

### 实施例6

聚氧化烯多元醇F: 向1摩尔甘油中加入0.13摩尔氢氧化铯,在100℃下脱水6小时,然后,氧化丙烯在60℃的反应温度下,在低于或等于2.0kg/cm<sup>2</sup>(300kPa)的反应压力下进行加聚,得到羟值为50mgKOH/g的聚氧化丙烯多元醇。在60℃的反应温度下,在低于或等于2.0kg/cm<sup>2</sup>(300kPa)的反应压力下向该聚氧化丙烯多元醇加入氧化丙烯,得到羟值为16mgKOH/g的聚氧化丙烯多元醇。根据实施例1得到的产物的单醇含量是14.6mol%,粘度是2300厘泊/25℃和H-T结合选择率是97.0mol%。结果示于表1。

### 实施例7

聚氧化烯多元醇G: 向1摩尔甘油中加入0.23摩尔氢氧化铯

和 0.10 摩尔氢氧化钠, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 80℃ 的反应温度下, 在低于或等于 2.5kg/cm<sup>2</sup> (350kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 50mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 80℃ 的反应温度下, 在低于或等于 2.5kg/cm<sup>2</sup> (350kPa) 的反应压力下向该聚氧化丙烯多元醇中加入氧化丙烯, 得到羟值为 33mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 10.5mol%, 粘度是 950 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 96.3mol%。结果示于表 2。

#### 实施例 8

聚氧化烯多元醇 H: 向 1 摩尔甘油中加入 0.23 摩尔氢氧化钠, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 80℃ 的反应温度下, 在低于或等于 3.5kg/cm<sup>2</sup> (440kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 33mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 100℃ 下, 向该聚氧化丙烯多元醇加入 15wt% 的氧化乙烯 (以该多元醇的总重为基础), 得到羟值为 28mgKOH/g 的聚氧化烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 7.2mol%, 粘度是 1290 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 96.4mol%。结果示于表 2。

#### 实施例 9

聚氧化烯多元醇 I: 向 1 摩尔甘油中加入 0.23 摩尔氢氧化钡, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 80℃ 的反应温度下, 在低于或等于  $3.5\text{kg/cm}^2$  ( $440\text{kPa}$ ) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为  $25\text{mgKOH/g}$  的聚氧化丙烯多元醇。在 100℃ 下向该聚氧化丙烯多元醇加入 15wt% 的氧化乙烯 (以该多元醇的总重为基础), 得到羟值为  $21\text{mgKOH/g}$  的聚氧化烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 10.5mol%, 粘度是 1950 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 97.0mol%。结果示于表 2。

#### 实施例 10

聚氧化烯多元醇 J: 向 1 摩尔甘油中加入 0.23 摩尔氢氧化钡, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 80℃ 的反应温度下, 在低于或等于  $3.5\text{kg/cm}^2$  ( $440\text{kPa}$ ) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为  $20\text{mgKOH/g}$  的聚氧化丙烯多元醇。在 100℃ 下向该聚氧化丙烯多元醇加入 15wt% 的氧化乙烯 (以该多元醇的总重为基础), 得到羟值为  $17\text{mgKOH/g}$  的聚氧化烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 14.0mol%, 粘度是 2380 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 97.2mol%。结果示于表 2。

#### 实施例 11

聚氧化烯多元醇 K: 向 1 摩尔季戊四醇加入 0.23 摩尔氢氧化钾, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 80℃ 的反应温度下, 在低于或等于  $3.5\text{kg/cm}^2$  ( $440\text{kPa}$ ) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为  $33\text{mgKOH/g}$  的聚氧化丙烯多元醇。在 100℃ 下向该聚氧化丙烯多元醇加入 15wt% 的氧化乙烯 (以该多元醇的总重为基础), 得到羟值为  $28\text{mgKOH/g}$  的聚氧化烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 9.5mol%, 粘度是 1420 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 96.5mol%。结果示于表 2。

#### 比较例 1

聚氧化烯多元醇 L: 向 1 摩尔甘油中加入 0.37 摩尔氢氧化钾, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 115℃ 的反应温度下, 在低于或等于  $5\text{kg/cm}^2$  ( $590\text{kPa}$ ) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为  $33\text{mgKOH/g}$  的聚氧化丙烯多元醇。在 100℃ 下向该聚氧化丙烯多元醇加入 15wt% 的氧化乙烯 (以该多元醇的总重为基础), 得到羟值为  $28\text{mgKOH/g}$  的聚氧化烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 29.3mol%, 粘度是 1150 厘泊/25℃ 和 II-T 结合选择率是 96.3mol%。结果示于表 3。

#### 比较例 2

聚氧化烯多元醇 M: 向 1 摩尔甘油中加入 6.93g 包含氯化钴、氯化锌、水和二甲氧基乙醇的所谓双金属氯化物配位催化剂(DMC 催化剂), 然后, 氧化丙烯在 90℃ 的反应温度下、在低于或等于 4kg/cm<sup>2</sup> (590kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 33mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。该反应混合物与氨水接触来萃取 DMC 催化剂并用水洗涤。按每摩尔聚氧化丙烯多元醇中的甘油向反应混合物中加入 0.23 摩尔氢氧化钾, 在 100℃ 下脱水 6 小时。向该反应混合物中加入 15wt% 的氧化乙烯(以该多元醇的重量为基础), 得到羟值为 28mgKOH/g 的聚氧化烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 9.6mol%, 粘度是 3080 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 85.4mol%。结果示于表 3。

### 比较例 3

聚氧化烯多元醇 N: 向 1 摩尔甘油中加入 0.23 摩尔氢氧化钾。在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 80℃ 的反应温度下, 在低于或等于 3.5kg/cm<sup>2</sup> (440kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 50mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 100℃ 的反应温度下、在低于或等于 3.5kg/cm<sup>2</sup> (440kPa) 的反应压力下向该聚氧化丙烯多元醇中加入氧化丙烯, 得到羟值为 28mgKOH/g 的聚氧化烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 22.9mol%, 粘度是 1200 厘

泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 97.5mol%。结果示于表 3。

#### 比较例 4

聚氧化烯多元醇 O: 向 1 摩尔甘油中加入 0.53 摩尔氢氧化铯, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 90℃ 的反应温度下, 在低于或等于 3.5kg/cm<sup>2</sup> (440kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 117mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 90℃ 的反应温度下、在低于或等于 3.5kg/cm<sup>2</sup> (440kPa) 的反应压力下向该聚氧化丙烯多元醇中加入氧化丙烯, 得到羟值为 31mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。根据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 22.7mol%, 粘度是 1160 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 95.4mol%。结果示于表 3。

#### 比较例 5

聚氧化烯多元醇 P: 向 1 摩尔甘油中加入 0.23 摩尔氢氧化铯, 在 100℃ 下脱水 6 小时, 然后, 氧化丙烯在 95℃ 的反应温度下, 在低于或等于 4kg/cm<sup>2</sup> (490kPa) 的反应压力下进行加聚, 得到羟值为 117mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。在 95℃ 的反应温度下、在低于或等于 4.5kg/cm<sup>2</sup> (540kPa) 的反应压力下向该聚氧化丙烯多元醇中加入氧化丙烯, 得到羟值为 28mgKOH/g 的聚氧化丙烯多元醇。根



据实施例 1 得到的产物的单醇含量是 17.7mol%，粘度是 1110 厘泊/25℃ 和 H-T 结合选择率是 96.9mol%。结果示于表 3。

所有这些实施例和比较例的聚氧化烯多元醇在反应结束之后加入水和磷酸进行中和，并在减压下干燥以通过过滤除去所形成的磷酸碱金属盐晶体。根据上述方法检测它们的羟值、粘度、单醇含量和 H-T 结合选择率。

这些实施例和比较例的数据全部列于表 1—3 中。在表中，引发剂 A 是甘油，引发剂 B 是季戊四醇与氧化丙烯的加合物（羟值 450mgKOH/g）。催化剂 A 是氢氧化铯，催化剂 B 是氢氧化钾，催化剂 C 是氢氧化钠和催化剂 D 是包含氟化钴锌、氯化锌、水和二甲氧基乙醇的所谓的双金属氟化物配位催化剂（DMC 催化剂）。PO 是氧化丙烯和 EO 是氧化乙烯。

表 1

实施例号	1	2	3	4	5	6
聚氧化烯多元醇	A	B	C	D	E	F
引发剂 A(摩尔)	1	1	1	1	-	1
引发剂 B(摩尔)	-	-	-	-	1	-
催化剂 A(摩尔)	0.13	0.43	0.23	-	0.23	0.13
催化剂 B(摩尔)	-	-	-	0.23	-	-
催化剂 C(摩尔)	-	-	-	-	-	-
催化剂 D(g)	-	-	-	-	-	-
PO 加聚温度(°C)						
前半部分	95	65	80	70	80	60
后半部分	95	75	80	70	90	60
最大压力						
前半部分 (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.5	2.0	3.5	3.5	3.5	2.0
后半部分 (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.5	3.0	3.5	3.5	3.5	2.0
PO 加成后的羟值 (mg KOH/g)	33	28	28	33	29	16
EO a.p.t.(°C)	100	-	80	100	100	-
最大压力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.5	-	3.5	3.5	3.5	-
产物的羟值(mg KOH/g)	28	28	24	29	25	17
粘度 (cps / 25°C)	1140	1250	1650	1100	1800	2300
单醇含量 (mol %)	13.0	11.9	8.0	13.7	14.3	14.6
II-T 选择率 (mol %)	96.7	96.2	96.3	96.5	96.4	97.0

EO a.p.t.: EC 加聚温度

表 2

实施例号	7	8	9	10	11
聚氧化烯多元醇	G	H	I	J	K
引发剂 A(摩尔)	1	1	1	1	-
引发剂 B(摩尔)	-	-	-	-	1
催化剂 A(摩尔)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
催化剂 B(摩尔)	-	-	-	-	-
催化剂 C(摩尔)	0.10	-	-	-	-
催化剂 D(g)	-	-	-	-	-
PO 加聚温度(°C)					
前半部分	80	80	80	80	80
后半部分	80	80	80	80	80
最大压力					
前半部分 (Kgf / cm <sup>2</sup> )	2.5	3.5	3.5	3.5	3.5
后半部分 (Kgf / cm <sup>2</sup> )	2.5	3.5	3.5	3.5	3.5
PO 加成后的羟值(mg KOH/g)	33	33	25	20	33
EO a.p.t.(°C)	-	100	100	100	100
最大压力 (kgf / cm <sup>2</sup> )	-	3.5	3.5	3.5	3.5
产物的羟值(mg KOH/g)	34	28	21	17	28
粘度(cps / 25 °C)	950	1290	1950	2380	1420
单醇含量 (mol %)	10.5	7.2	10.5	14.0	9.5
H-T 选择率(mol %)	96.3	96.4	97.0	97.2	96.5

EO a.p.t.: EO 加聚温度

比较例号	1	2	3	4	5
聚氧化烯多元醇	L	M	N	O	P
引发剂 A(摩尔)	1	1	1	1	1
引发剂 B(摩尔)	-	-	-	-	-
催化剂 A(摩尔)	-	-	0.23	0.53	0.23
催化剂 B(摩尔)	0.37	-	-	-	-
催化剂 C(摩尔)	-	-	-	-	-
催化剂 D(g)	-	6.93	-	-	-
PO 加聚温度(℃)					
前半部分	115	90	80	90	95
后半部分	115	90	100	90	95
最大压力 (kgf / cm <sup>2</sup> )					
前半部分	5.0	4.0	3.5	3.5	4.0
后半部分	5.0	4.0	3.5	3.5	4.5
PO 加成后的羟值 (mg KOH/g)	33	33	28	31	28
EO a.p.t.(℃)	100	100	-	-	-
最大压力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	5.0	4.0	-	-	-
产物的羟值 (mg KOH/g)	28	28	28	31	28
粘度 (cPs / 25℃)	1150	3080	1200	1160	1110
单醇含量 (mol%)	29.3	9.6	22.9	22.7	17.7
H-T 选择率 (mol%)	96.3	85.4	97.5	95.4	96.9

EO a.p.t.: EO 加聚温度

## 2. 聚合物多元醇的制备

### 制备实施例 1

聚合物多元醇 C: 一个 1 升的装有温度计、搅拌器和液体进料器的高压釜中装入实施例 3 中得到的聚氧化烯多元醇 C, 然后, 在搅拌下将内容物升温至 120℃。连续加入该多元醇、AIBN 和 AN 的混合物(按表 4 中的比例预先混合好), 从排出口连续地得到聚合物多元醇。反应压力是 3.5kg/cm<sup>2</sup>(440kPa)和停留时间是 50 分钟。在条件变得恒定之后, 如此获得的反应混合物在 120℃下、在 20mmHg 下减压抽吸 4 小时, 从而除去未反应的单体, 得到聚合物多元醇 C。结果示于表 4。

### 制备实施例 2

聚合物多元醇 L: 一个 1 升的装有温度计、搅拌器和液体进料器的高压釜中装入比较例 1 中得到的聚氧化烯多元醇 L, 然后, 在搅拌下将内容物升温至 120℃。连续加入该多元醇、AIBN 和 AN 的混合物(按表 4 中的比例预先混合好), 从排出口连续地得到聚合物多元醇。反应压力是 3.5kg/cm<sup>2</sup>(440kPa)和停留时间是 50 分钟。在条

件变得恒定后,如此获得的反应混合物在 120℃下,在 20mmHg 下减压抽吸 4 小时,从而除去未反应的单体,得到聚合物多元醇 L。结果示于表 4。

### 制备实施例 3

聚合物多元醇 M: 一个 1 升的装有温度计、搅拌器和液体进料器的高压釜中装入比较例 2 中得到的聚氧化烯多元醇 M,在搅拌下将内容物升温至 120℃。连续加入该多元醇、AIBN 和 AN 的混合物(按表 4 中的比例预先混合好),从排出口连续地得到聚合物多元醇。反应压力是 3.5kg/cm<sup>2</sup>(440kPa)和停留时间是 50 分钟。在条件变得恒定后,如此获得的反应混合物在 120℃下、在 20mmHg 下减压抽吸 4 小时,从而除去未反应的单体,得到聚合物多元醇 M。结果示于表 4。

根据上述方法检测制备实施例 1—3 的聚合物多元醇,得到羟值和粘度。通过根据元素分析法测量氮含量和计算聚合物浓度而得到聚合物浓度。AIBN 和 AN 分别是偶氮二异丁腈和丙烯腈的简写。

表 4

制备实施例号	1	2	3
聚合物多元醇	C	L	M
聚氧化烯多元醇 C	77.6	-	-
聚氧化烯多元醇 L	-	77.6	-
聚氧化烯多元醇 M	-	-	77.6
AIBN	0.35	0.35	0.35
AN	22.4	22.4	22.4
羟值(mg KOH/g)	19.5	22.8	22.8
粘度(cps/25℃)	4800	3600	9540
聚合物浓度(wt%)	21.0	20.6	20.9

原料和催化剂的单位是重量份数。

### 3. 聚氨酯泡沫的制备

使用以下各物质,而不用上述聚氧化烯多元醇和聚合物多元醇。

催化剂—1: Minico L-1020(商品名),由 *Katsuzai Chemical Co.* 制造的胺类催化剂,33%的三 亚乙基二胺的二甘醇溶液。

催化剂—2: Niax A-1(商品名),由 *ARCO* 制造的胺类催化剂。

交联剂—1: KL-210(商品名),羟值为 830mgKOH/g 的胺类交联剂,由 *Mitsui Toatsu Chemicals Inc.* 制造。

表面活性剂: SRX-274C(商品名),由 *Toray-Dow Cohning Co.* 制造的表面活性剂。

异氰酸酯—1: Cosmonate TM—20 (商品名), TDI—80 和聚合 MDI 的混合物(重量比为 80 : 20), 由 Mitsui Toatsu Chemical Inc. 制造。

根据 JIS K—6301 和 JIS K—6401 标准测定各性能。实施例和比较中的密度指整体密度。

### 实施例 12

将下述 7 种成分混合, 形成树脂预混物。

聚氧化烯多元醇 C	60 重量份
聚合物多元醇 C	40 重量份
水	3.0 重量份
催化剂—1	0.5 重量份
催化剂—2	0.1 重量份
交联剂—1	3.0 重量份
表面活性剂	1.0 重量份

将 107.6 重量份上述树脂预混物与 39 重量份异氰酸酯—1 进行混合。将该混合物倾入预先调温在 60℃ 的金属模具(400mm×400mm×100mm)中。将模具盖好进行发泡。该模具在 100℃ 的热空气烘箱中加热 7 分钟固化该泡沫体, 然后从模具中取出该泡沫



体。如此得到的泡沫体的性能示于表 5。异氰酸酯的 NCO 基团与树脂预混物的活性氢原子的当量比(NCO/H)是 1.00。

#### 实施例 13—17

进行实施例 12 中同样的操作程序，不同的是代替实施例 12 的聚氧化烯多元醇 C 使用的是聚氧化烯多元醇 E, H, I, J 和 K。

异氰酸酯的 NCO 基团与树脂预混物的氢原子的当量比(NCO/H) 是 1.00。如此获得的泡沫体的性能示于表 5。

#### 比较例 6

进行实施例 12 中同样的操作程序，不同的是代替实施例 12 的聚氧化烯多元醇 C 使用的是聚氧化烯多元醇 L 和代替聚合物多元醇 C 使用的是聚合物多元醇 L。

异氰酸酯的 NCO 基团与树脂预混物的活性氢原子的当量比(NCO/H) 是 1.00。如此获得的泡沫体的性能示于表 5。

#### 比较例 7

进行实施例 12 中同样的操作程序，不同的是代替实施例 12 的

聚氧化烯多元醇 C 使用的是聚氧化烯多元醇 M 和代替聚合物多元醇 C 使用的是聚合物多元醇 M。

异氰酸酯的 NCO 基团与树脂预混物的活性氢原子的当量比(NCO/H) 是 1.00。如此获得的泡沫体的性能示于表 5。

比较例 7(双金属氟化物配位催化剂)的泡沫体比各实施例的泡沫体具有多得多的闭孔数目和大得多的孔尺寸。

表 5

实施例号	12	13	14	15	16	17	CO.6	CO.7
聚氧化烯多元醇	C	E	H	I	J	K	L	M
聚合物多元醇	C	C	C	C	C	C	L	M
密度(kg/m <sup>3</sup> )	54.0	54.4	54.1	54.3	54.2	54.3	54.4	54.9
硬度 25%ILD(kg/314cm <sup>2</sup> )	18.0	18.5	19.1	17.5	16.4	19.2	18.6	18.2
50%湿老化压缩变定(%)	7.5	7.7	8.0	7.4	7.4	7.9	14.1	13.0

CO.6 和 CO.7 分别指比较例 6 和 7。

实施例 12—14 和 17 的泡沫体当其 25% ILD 值在 18—20kg/314cm<sup>2</sup>范围内时具有的密度在 54—55kg/m<sup>3</sup>范围内,50%湿老化压缩变定值为 7—8%。然而,比较例 6—7 的泡沫体几乎具有同样的密

度和硬度,且具有在14—18%范围内的50%湿老化压缩变定值。这些数据表明,这些实施例的韧性聚氨酯泡沫在湿老化压缩变定方面有改进。

### 聚合物多元醇的评价

#### 1. 聚氧化烯多元醇的制备

实施例和比较例中的原料、简写和分析方法解释如下:

多元醇 A—E: 在制备实施例 1—5 中的聚氧化烯多元醇,

催化剂 a: 氢氧化铯,

催化剂 b: 氢氧化钾,

催化剂 c: 包含氟化锌钴化合物、氟化锌、水和二甲氧基乙醇的催化剂, 所谓的双金属氟化物配位催化剂,

PO: 氧化丙烯,

EO: 氧化乙烯,

AN: 丙烯腈,

St: 苯乙烯,

TEA: 三乙胺,

AIBN: 偶氮二异丁腈,

聚合物多元醇 a—i: 实施例 18—22 和比较例 8—11 中的聚合物多元醇,

水:离子交换水,

L-1020:由 *Katsuzai Chemicals Co.* 制造的催化剂,

X-DM:由 *Katsuzai Chemicals Co.* 制造的催化剂,

KL-210:由 *Mitsui Toatsu Chemicals Inc.* 制造的交联剂,

L-5309:由 *Nippon Unicar Co.* 制造的表面活性剂,

TM-20:由 TDI-80/20(由 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯以 80 : 20 的重量比组成的混合物)和 *Cosmonate MDI-CR* (由 *Mitsui Toatsu Chemicals Inc.* 制造)以 80 : 20 的重量比组成的混合物,

泡沫体的性能:它们由 *JIS K-6301* 和 *JIS K-6401* 的方法测定。

#### 1. 聚氧化烯多元醇的制备

##### 制备实施例 1-4

向甘油中加入催化剂 *a* 或 *b*, 在 100℃ 下脱水 6 小时。加入氧化丙烯, 在表 6 中的条件下进行加聚, 然后, 加入 15wt% 氧化乙烯(以所得聚氧化烯多元醇的总重为基础)进行加聚。在反应结束之后, 加入水和磷酸进行中和, 然后在减压下干燥。通过过滤除去所形成的磷酸碱金属盐晶体, 得到聚合物 A-D。性能示于表 6

### 制备实施例 5

向甘油中加入 6.93g 催化剂 c, 加入氧化丙烯, 在表-6 中的条件下进行加聚。催化剂 c 用氨水萃取, 所得聚氧化烯多元醇通过用水洗涤而被提纯。按每摩尔甘油计向该多元醇中加入 0.23 摩尔氢氧化钾, 在 100℃ 下脱水 6 小时。加入氧化乙烯, 在表 6 中的条件下进行加聚。通过过滤除去所形成的磷酸碱金属盐晶体, 得到多元醇 E。性能示于表 6。

表 6

制备实施例号	1	2	3	4	5
多元醇	A	B	C	D	E
甘油(摩尔)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
催化剂a(摩尔)	0.23	0.23	—	—	—
催化剂b(摩尔)	—	—	0.37	0.37	0.23
催化剂c(克)	—	—	—	—	6.93
PO 加成					
反应温度 (°C)	80	80	115	115	90
最大压力(kgf /cm <sup>2</sup> )	3.5	3.5	4.0	4.0	4.0
羟值 (mg KOH / g)	37	28	37	28	28
EO 加成					
反应温度 (°C)	80	80	115	115	90
最大压力 (kgf /cm <sup>2</sup> )	3.5	3.5	4.0	4.0	4.0
羟值 (mg KOH / g)	33.8	23.5	33.4	24.0	24.0
单醇含量(摩尔%)	6.7	8.0	24.0	35.5	11.0
头-尾选择率(摩尔%)	96.8	96.4	96.3	96.4	86.4
粘度(厘泊/25°C)	1100	1650	900	1400	3300

## 2. 聚合物多元醇的制备

### 实施例 18—22 和比较例 8—11

将每一多元醇样品中加入到一个 1 升的装有温度计、搅拌器和液体进料器的高压釜中,在搅拌下将内容物升温至 120℃。连续加入该多元醇、AIBN、AN、St、TEA 的混合物(它们按表 7 和 8 中的比例预先混合)。所得聚合物多元醇从排出口连续地得到。反应压力是 3.5kg/cm<sup>2</sup>(440kPa)和停留时间是 50 分钟。在条件变得恒定之后,如此获得的反应混合物在 120℃下、在 20mmHg 下减压抽吸 4 小时,从而除去未反应的单体和 TEA,得到聚合物多元醇  $\alpha-i$ 。结果示于表 7 和 8。

表 7

实施例号	18	19	20	21	22
聚合物多元醇	a	b	e	f	g
多元醇 A	-	47.55	53.33	53.33	-
多元醇 B	77.60	-	-	-	46.86
AN	22.40	41.96	37.34	30.34	42.51
ST	-	10.49	9.33	16.33	10.63
TEA	-	4.00	1.00	1.00	4.00
AIBN	0.35	0.26	0.26	0.26	0.26
皂值 (mg KOH / g)	19.5	19.7	18.6	18.6	15.3
粘度(厘泊/25℃)	4800	6600	6840	6500	13200
聚合物浓度 (wt %)	21.0	47.6	44.8	44.0	50.0
T <sub>R</sub> (°C)	-	99	115	118	99
凝胶颗粒	NO	NO	NO	NO	NO

注: no 指没有发现凝胶的颗粒。

原料、催化剂和添加剂的单位是重量份数。



表 8

	比较例号			
	8	9	10	11
聚合物多元醇	b	c	h	i
多元醇 A	-	-	-	53.33
多元醇 C	-	-	53.33	-
多元醇 D	77.60	-	-	-
多元醇 E	-	75.97	-	-
AN	22.40	18.97	37.34	37.34
ST	-	5.07	9.33	9.33
TEA	-	-	-	-
AIBN	0.35	0.35	0.26	0.26
羟值 (mg KOH / g)	19.8	18.1	18.5	18.9
粘度(厘泊/25℃)	4100	12000	14500	15000
聚合物浓度 (wt %)	20.8	22.3	44.2	44.0
T <sub>g</sub> (°C)	-	112	123	125
凝胶颗粒	NO	found	found	found

注: no 指没有发现颗粒和 found 指发现颗粒。

原料、催化剂和添加剂的单位是重量份数。

### 3. 聚氨酯泡沫的制备

#### 实施例 23—24 和比较例 12—13

聚合物多元醇、多元醇、水、L-1020、X-DM、KL-210 和 L-5309 按表 9 中的比例混合形成树脂预混物，并将它们调温在 25℃。TMI-20(它的 NCO 基团与树脂预混物中的活性氢原子的当量比是 1.00)被调温在 25℃。调节 TMI-20 与预先混合好的树脂预混物的比例，得到具有预定密度的泡沫。该混合物在搅拌下快速混合 6 秒钟，随后将它浇注到已在 60℃ 预热且涂有市场上可购买的释模剂的铝试验模具中。将模具盖好，用夹钳关紧以固化内容物。在混合起始后的三分钟时，移去夹钳，将固化的韧性聚氨酯泡沫脱模，根据用手按下泡沫所显示出的强度确定闭孔含量的多少。之后，该泡沫以相当于原厚度的 20%厚度的压缩比用辊进行压缩和碰撞。重复这些操作程序得到其它样品。二十四小时后，测其性能。其性能示于表 9。

表 9

	ex.23	co.12	ex.24	co.13
聚合物多元醇 a	40	-	-	-
聚合物多元醇 b	-	40	-	-
聚合物多元醇 c	-	-	28	-
聚合物多元醇 h	-	-	-	28
多元醇 c	60	60	72	72
H <sub>2</sub> O	3.3	3.3	3.5	3.5
L-1020	0.4	0.4	0.4	0.4
X-DM	0.3	0.3	0.3	0.3
L-5309	1.0	1.0	1.0	1.0
KL-210	3.0	3.0	3.0	3.0
闭孔含量的多少	少	少	少	多
受碰撞泡沫中的裂纹	NO	NO	NO	found
总体密度 (kg / m <sup>3</sup> )	50	50	50	50
硬度 25%ILD (kg / 31%cm <sup>2</sup> )	22	21	24	22
拉伸强度 (kg / cm <sup>2</sup> )	1.52	1.37	1.15	1.04
伸长 (%)	120	105	114	112
撕裂强度 (kg / cm <sup>2</sup> )	0.60	0.53	0.64	0.58
50%湿老在压缩变定(%)	9.3	11.3	16.2	20.6
抗冲击性(%)	74	71	76	73

注: no 指没有发现裂纹和 found 指发现裂纹。

原料、催化剂和添加剂的单位是重量份数。